

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭56—72164

⑤ Int. Cl.³
C 23 C 1/08
C 23 F 17/00

識別記号

庁内整理番号
7178—4K
6411—4K

③ 公開 昭和56年(1981)6月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑨ 鉄鋼製部材の化学的洗浄法

② 特 願 昭54—149477
② 出 願 昭54(1979)11月20日
② 発 明 者 林行男
長崎市飽の浦町1番1号三菱重
工業株式会社長崎研究所内
② 発 明 者 工藤良夫
長崎市飽の浦町1番1号三菱重

工業株式会社長崎研究所内
② 発 明 者 古沢武敏
長崎市飽の浦町1番1号三菱重
工業株式会社長崎研究所内
② 出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号
② 復 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1 発明の名称 鉄鋼製部材の化学的洗浄法

2 特許請求の範囲

スルファミン酸、炭素酸⁽¹⁾の一種、不飽和
オキシアンモニウム水酸化物⁽²⁾を50～55に
調整したくえん酸、りんご酸、グリコン酸、グ
リコール⁽³⁾の一種の有機酸溶液で脱ス
ケールした後、同溶液にアンモニウム水、エタノ
ールアミン、ヒドラジン⁽⁴⁾のうちの少なくとも一種
のpH調整剤とポリりん酸塩、カルトラりん酸塩、
メタりん酸塩⁽⁵⁾のうちの少なくとも一種の重合りん
酸塩および阻凝剤を添加しpHを5～9にして
防錆処理することを特徴とする鉄鋼製部材の化
学的洗浄法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、鉄鋼製部材を含む鉄鋼製部材を一
般で脱スケール及び防錆処理する化学的洗浄法に
関する。

蒸気発生プラントや化学プラントなどの水あ
るいは蒸気が通る系統のスケールや錆による腐

食を防止する目的で、あるいは運転後の火力プ
ラントのボイラその他の鉄鋼製機器類に対して
熱伝導性を向上させるために酸洗浄によつてス
ケールや錆を完全に除去したのち、水洗により
酸液を十分に排出し、最後に防錆処理によつて
洗浄部を防錆保護している。

このような酸洗浄から防錆処理までの化学洗
浄法として具体的に図1に示す(1)～(4)等の方
法があるが、いずれも次のような欠点を有して
いる。

(1) 化学洗浄工程として酸洗浄→水洗→くえん
酸リン系→中和防錆の4工程からなっている
ため、工程数が多いという繁雑性はかりでな
く、特に水洗から中和防錆までの処理に数十
時間も要し、数夜作業となることも多く、多
大の労力と費用を要する。

(2) 酸洗浄から中和防錆処理までの化学洗浄に
よる施設費は、工程が繁雑なため酸洗浄機
具保有水量の4～5倍にもなり、その腐蝕処
理に多大の労力と費用を要する。

(2)

(1)

第1表

方法	洗浄工程	使用薬品及び濃度	洗浄条件	所要時間
(a)	酸洗浄	くえん酸、グリコール酸等の有機酸 2~5 wt% インヒビター 0.5~0.5 %	80~90℃	約7時間
	水・洗	純水	洗浄水のpHが5以上になるまで	約10時間
	リンス	くえん酸 0.1~0.2 wt%	40~50℃	約2時間
	中和防錆	アンモニア水 pH 9~10 ヒドラジン 500ppm	70~80℃	約8時間
(b)	酸洗浄	(a)に同じ	(a)に同じ	(a)に同じ
	水・洗	(a)に同じ	(a)に同じ	(a)に同じ
	リンス	(a)に同じ	(a)に同じ	(a)に同じ
	中和防錆	アンモニア水 pH 9~10 亜硝酸ナトリウム 0.5~0.5 wt%	(a)に同じ	(a)に同じ

また、鉄酸に2種若しくは以上のオキソ酸を添加して酸洗浄した後、鉄酸液を排出することなく酸液にアルカリを添加して中和し、さらに防錆剤を添加して防錆を行きう酸洗浄法が、特公第46-14401号公報にて知られている。

(3)

すなわち本発明は、スルファミン酸、炭石酸、アセチル酸、リン酸、アンモニア水を加えてpHを5.0~5.5に調整したくえん酸、りんご酸、グリコン酸、グリコール酸、アセチル酸等の有機酸系液で脱スケールした後、同溶液にアンモニア水、エタノールアミン、ヒドラジンのうちの少なくとも1種のpH調整剤とポリりん酸塩、ウルトラりん酸塩、メタりん酸塩のうちの少なくとも1種の重合りん酸塩および亜硝酸塩を添加しpHを5~9にして防錆処理することを特徴とする鉄鋼製部材の化学的洗浄法に関する。

以下、本発明方法で使用する各薬品の作用について説明する。

(1) 有機酸：

本発明では、スルファミン酸、炭石酸、くえん酸、りんご酸、グリコン酸、グリコール酸が使用でき、このうち後四者はアンモニア水を加えてpHを5.0~5.5に調整しており、

本発明の有機酸は、鉄スケールを溶解して脱スケールを行なうことが主目的であり、

(3)

特開256-72164(2)

この方法は、鉄酸によつてスケールを除去し、上記のオキソ酸によつて溶出した鉄イオンの封鎖を行なうのであるが、防錆処理終了後に行なう水洗によつて鉄酸が残留すると、この鉄酸に原因する OH^- 、 SO_4^{2-} がボイラ運転時に鋼材の腐食因子となるばかりでなく、中和剤として添加するアルカリのうち炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、アルカリ性りん酸ナトリウム等が残留すると高濃、高圧のボイラの場合、運転時にボイラ蒸発管の高圧部に凝結してアルカリ腐食を生起する因子とする等の欠点があり、これらの欠点を防ぐためには大量の水を使用した長時間の水洗によつて上記腐食の因子を完全に除去する必要がある。

本発明は以上の諸点を鑑みて考案されたもので、炭鋼製部材の化学洗浄工程を、除錆・脱スケール工程と防錆処理工程の2工程とし、しかもこの2工程を上記の公知方法にみられるような欠点のない実質的に一括で、迅速、簡便に行なうことのできる化学洗浄法を提供するものである。

(4)

上記の前二者は鉄スケールの溶解力が極めて大きい、上記の後四者は鉄スケールの溶解力が小さく、そのまま用いたのでは完全な脱スケールを行なうことができない。しかし本発明者等の研究の結果、これらをアンモニア水でpHを5.0~5.5に調整すれば、鉄スケールの溶解力が顕著に増大することが判明した。上記の後四者にアンモニア水を加えてpH調整するのは、この知見に基づくものである。

また、これらの有機酸は鉄鋼製部材の脱スケールの他に防錆処理時の析出鉄の硫酸封鎖が目的であるため、有機酸の最適使用濃度はスケール中の鉄量によつて決定するのが好ましい。

ところで本発明法を適用する火力プラントのボイラの場合、酸洗浄による溶出鉄は通常3000.~8000 ppmの範囲内にあるので、鉄スケールを溶解するための有機酸濃度は2~5 wt%でよいが、本発明法はスケール除去後、酸液に直接pH調整剤、重合りん酸塩及び

(4)

亜硝酸塩を添加してpH5～9の範囲に調整し、防錆処理するので、その時溶出鉄イオンが洗滌しきれだけの有機酸濃度が必要である。

鉄イオンに対する有機酸の付着力は防錆時のpHによつて異なり、高pHになる程付着力は低下し、また有機酸の種類によつても異なる。そこで鉄スケール量が多い被処理物の化学洗浄に当つては付着力の高い有機酸を使用すべきであり、その優先は各有機酸の解離度を同じにした場合、くえん酸>グリコン酸>りんご酸>スルファミン酸>グリコール酸>酒石酸の順となる。

溶出鉄イオン量に対し、有機酸濃度が不足すると防錆処理時に剥離力を失つて水酸化鉄の沈殿を生成し、洗浄面を汚染するばかりでなく、防錆皮膜の化成にも悪影響を及ぼすので、鉄剥離後露出した鉄スケール量に応じて有機酸の選択並びに防錆処理時のpH選択が必要である。

なお、有機酸は酸腐食抑制剤併用すること

(7)

度になると防錆処理時のpHを5～6でするような場合、鋼材面の腐食が増して防錆皮膜の緻密性に欠け、防錆効果を低下するので、そのような場合は0.02～0.05 wt%程度で充分であり、pH7～9でするような場合は0.01～0.1 wt%でもよい。

本発明の防錆処理時の防錆機構は明らかでないが、重合りん酸塩と亜硝酸塩の2種を併用添加することによつて、重合りん酸塩あるいは亜硝酸塩の単独に比し、防錆効果が1.5～2倍に増大すること及び化成皮膜の表面状態が非常に緻密で光沢性の干渉色を呈していることから、適正pH溶液中では重合りん酸塩が鉄表面と反応して不溶性の第二りん酸鉄〔 $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ 〕及び第三りん酸鉄〔 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 〕の不動態化膜が鉄表面に生成結晶化する際に亜硝酸塩がその化成皮膜生成の促進剤として作用するものと考えられる。

(8) pH調整剤

上記の防錆処理の際に添加されるpH調整剤

(9)

特開昭56-72164(3)

もので、この酸腐食抑制剤としては従来公知のものが使用できる。例えば、アミン系酸洗用防食剤であるヒロンE-4、ヒロンE-1、S-0（杉村化学工業（株）製、商品名）、イピット80AH（住友化学工業（株）製、商品名）等が使用できる。

(10) 重合りん酸塩及び亜硝酸塩

重合りん酸塩及び亜硝酸塩は、防錆処理時の防錆剤として作用し、重合りん酸塩としてはポリりん酸の Na_x 、X塩（一般式 $\text{M}_{2n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+2}$ 、 M は1価の陽イオン、酸化物モル比 $\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1 \sim 2$ ）、ウルトラりん酸の Na_x 、X塩（一般式 $(2\text{M}_2\text{O})_x\text{P}_2\text{O}_7$ 、 M は1価の陽イオン、 $0 < x < 1$ ）、メタリン酸の Na_x 、X塩（一般式 $\text{M}_x(\text{PO}_3)_n$ 、 M は1価の陽イオン、酸化物モル比 $\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$ ）などが有効であり、亜硝酸塩としては Na 、X塩が有効である。

重合りん酸塩の添加濃度は0.1 wt%前後で充分であり、亜硝酸塩の添加濃度は0.02～0.1 wt%程度でよい。亜硝酸塩があまり高濃

(10)

度はアンモニア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドラミンのうちの少なくとも1種である。

これらは有機酸で脱スケールしたのち、鋼材に重合りん酸塩及び亜硝酸塩と同時、あるいは順次添加して防錆処理液のpHを5～9、好ましくは6～8に調整すればよい。防錆処理時のpHが5未満では鋼材の腐食が増して防錆皮膜の緻密性に欠け、防錆効果が低下するので好ましくない。またpH9を超えると防錆皮膜の化成量が少なく防錆効果も悪くなる。

以下、実施例をあげ、本発明方法を更に詳述する。

実施例

第1夜の酸液（くえん酸、りんご酸、グリコン酸、グリコール酸はあらかじめアンモニア水でpH3に調整したもの）120 mlに酸腐食抑制剤ヒロンE-4（杉村化学工業（株）製、商品名）を0.5 wt%添加した酸液に四三酸化鉄〔 Fe_3O_4 〕を主成分とするスケールの付着しているが

(11)

Best Available Copy

イラチューブ（外径 ϕ 18mm、内径 ϕ 20mmのもの）を5mmの長さで輪切し、チューブの外周スケールを初期除去したもの（を）を授け、85~90℃で6時間保持した。次に同様にpH調整剤、重合りん酸塩及び亜硫酸塩を添加して、第2表のように調整し、80~85℃で2時間防錆処理した。防錆処理後の試験片を軽く水洗して、自然乾燥させ、場上で腐蝕試験を行ない、肉眼による防錆効果の評価を行なった。

その結果は第2表に示すように、いずれの有機酸でもスケール除去は完全であるが、防錆処理時の有効pHは5~9の範囲で、pH6~8の範囲が特に好ましい。また防錆処理時に鉄の沈生成があると、適正pH範囲内でも水酸化鉄の沈生成が鋼材面に付着して防錆効果を悪くしていることがわかる。沈生成は有機酸濃度とpHに影響しており、水洗浄による溶出鉄イオンが4000ppmを超えるような場合は、くえん酸、りんご酸、スルファミン酸、グリコン酸を除くグリコール酸及び酒石酸は、防錆処理時のpHを6まで

特開2006-72164(4)
下げるることによつて、鉄の沈生成もなくなり有機酸濃度も少なくてすみ、防錆効果もよくなることわかる。

第 2 表

酸組成 有機酸	防錆液組成（酸処理後の酸液に添加）			防錆時 のpH	試 験 結 果			
	重合りん酸塩	pH調整剤	亜硫酸塩		スケール除去状況	溶出鉄量	防錆時の沈生成	防錆処理後の防錆効果
くえん酸 3%	トリポリりん酸ソーダ 0.1%	アンモニア水	亜硫酸ソーダ0.02%	4	完全に除去	6900ppm	無	×
〃	〃	〃	〃	5	〃	6500ppm	〃	○
〃	〃	〃	〃	6	〃	6400ppm	〃	◎
〃	〃	〃	〃	7	〃	6200ppm	〃	◎
〃	〃	〃	〃	8	〃	6050ppm	〃	◎
〃	〃	〃	〃	9	〃	6100ppm	〃	◎
〃	ピロりん酸ソーダ 0.1%	モノエタノールアミン	〃	7	〃	6300ppm	〃	◎
〃	テトラりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6100ppm	〃	◎
〃	ヘキサりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
〃	ヘキサりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6200ppm	〃	◎
〃	デカりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6100ppm	〃	◎
〃	ヘキサりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6500ppm	〃	◎
〃	ウレタりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
〃	トリポリりん酸ソーダ 0.1%	モノエタノールアミン	亜硫酸ソーダ0.02%	6	〃	6000ppm	〃	○
〃	〃	トリエタノールアミン	〃	〃	〃	6900ppm	〃	○
〃	〃	ヒドラジン	〃	〃	〃	6600ppm	〃	○
〃	〃	アンモニア水	〃	〃	〃	6500ppm	〃	○
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	〃	6200ppm	〃	◎
〃	〃	ヒドラジン	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
りんご酸 3%	トリポリりん酸ソーダ 0.1%	アンモニア水	亜硫酸ソーダ0.02%	7	〃	6400ppm	〃	◎
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	〃	6500ppm	〃	◎
〃	〃	ヒドラジン	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
スルファミン酸 3%	〃	アンモニア水	〃	〃	〃	6200ppm	〃	◎
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎

特開2006-72164(5)

アルブミン 5%	トリポリリン酸ソーダ 0.1%	ヒドラジン	亜硝酸ソーダ 0.05%	完全に除去	6200ppm	無	◎
グリコール酸 5%	〃	アンモニア水	〃	〃	6400ppm	〃	◎
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	6600ppm	〃	◎
〃	〃	ヒドラジン	〃	〃	6800ppm	〃	◎
グリコール酸 5%	〃	アンモニア水	〃	〃	6400ppm	無	◎
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	6600ppm	〃	◎
〃	〃	アンモニア水	〃	〃	6800ppm	無	◎
〃 4%	〃	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
炭石酸 5%	〃	〃	〃	〃	6600ppm	無	◎
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	6800ppm	〃	◎
〃	〃	アンモニア水	〃	〃	6600ppm	無	◎
〃 4%	〃	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
くえん酸 1.5%	トリポリリン酸ソーダ 0.05%	アンモニア水	亜硝酸ソーダ 0.05%	〃	4500ppm	〃	◎
グリコール酸 1.5%	ピロリン酸ソーダ 0.05%	モノエタノールアミン	亜硝酸ソーダ 0.05%	〃	4500ppm	〃	◎

防錆処理後の
防錆効果表示

◎ : 防錆試験で7日間以上発錆なし
○ : 〃 〃 〃 5日間以上発錆なし
× : 〃 〃 〃 2日間で発錆する

04

以上詳述したように本発明は、新設時及び稼働時の火力プラント、化学プラント等のボイラ、熱交換器その他の鉄鋼製部材の化学洗浄法として最適であり、

- (1) 酸洗後の水洗を必要としない2工程の化学洗浄法であるので、化学洗浄所要時間は従来法に比し約 $\frac{1}{2}$ に短縮し、それによる労力と人件費を大幅に削減できる。
- (2) 脱スケール後の酸液中にpH調整剤、重なりん酸塩及び亜硝酸塩の3種を併用添加することによって、pH調整剤と重なりん酸塩あるいはpH調整剤と亜硝酸塩の2種併用に比し、その防錆効果は1.5~2倍に増大する。
- (3) 本発明法は、2工程一液形であるので、化学洗浄により生ずる廃液量は従来法に比し約 $\frac{1}{2}$ に減少し、その廃液処理に要する費用もほぼ半減する。

という工率的に極めて顕著な効果を得るものである。

また、本発明方法は、前記の特公開44-

05

16401号方法に比べ、

- (1) 酸液を全く使用していないばかりでなく、防錆処理時のpH調整剤として残留しても高濃度中で無害なものに分解するものを使用しているため、水洗は簡単でよく、水の使用量および水洗時間は少なくてよい。
- (2) 上記公知方法と同じ亜硝酸塩を用いているが、次項で述べるように公知方法では防錆剤として用いるのに対し、本発明法では防錆促進剤として用いており、使用濃度が公知方法の0.1~1wt%に比し、0.02~0.1wt%で充分である。
- (3) 公知方法の防錆作用は一般に亜硝酸塩反応とされているものによるが、本発明法では重なりん酸塩と鋼材面との反応が亜硝酸塩によつて促進され、鋼材面に不溶性の緻密な膜二、第三りん酸鉄の不溶性化膜を生成したことによるもので、防錆効果が公知方法の約2~3倍に増大する。

等の効果を得る。

05

-319-

Best Available Copy